

SÉRIE A, N° 3385

N° D'ORDRE :

4257

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHARLES CHALÉROUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'ACIDE
CHLORHYDRIQUE GAZEUX SUR CERTAINS OXYDES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 novembre 1956 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN.....	<i>Président.</i>
TRILLAT	} <i>Examineurs.</i>
BRUSSET	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960

SÉRIE A, N° 3385

N° D'ORDRE :

4257

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHARLES CHALÉROUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'ACIDE
CHLORHYDRIQUE GAZEUX SUR CERTAINS OXYDES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 novembre 1956 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN..... *Président.*

TRILLAT } *Examineurs.*
BRUSSET }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRES.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	THELLIER	T	Physique du Globe.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physi- que.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	PONCIN	T	Mécanique des fluides
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DUBREIL	T	Arithm. et théorie des nombres.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
PÉRES	T	Mécanique des fluides et applications.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolé- culaire.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie-appliquée.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	JUNG	T	Pétrographie.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	TRILLAT	T	Chimie physique.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.P.C.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physi- que céleste.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres orga- nisés.	VASSY		Physique de l'atmosphère
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DESTOUCHES		Théories physiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	HOCART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT	T	Chimie végétale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. des Fonctions.	CROQUET	T	Calcul différentiel et Cal- cul intégral.
PIVETEAU	T	Géologie.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.)	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
FAVARD	T	Mécanique générale	SCHWARTZ	T	Méthodes mathémat. de la Physique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	CROUARD	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)	MALAVARD	T	Aviation
CRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. DRACH	T	Zoologie.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
KASTLER	T	Physique.	BÉNARD		Chimie (P.C.B.).
EPHROSSI	T	Génétique.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique	DUGUÉ	T	Statistiques mathémati- ques.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
LUCAS	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
ARNULF	T	Optique appliquée.	KIRDMANN	T	Théories chimiques.
MAX MORAND	T	Physique.	CHADEFAUD		Botanique.
SOLRILLET	T	Physique.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{lle} LE BRETON...		Physiologie générale.
DANJON	T	Astronomie.	SALEM		Mathématiques générales
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	ESCLANGON	T	Physique (P.C.B.).
LAPORTE	T	Physique générale et Ra- dioactivité.	LELONG	T	Mathématiques générales.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DEVILERS		Anatomie et Histologie comparées.
PRETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN		Topologie algébrique.
QUENET	T	Météorologie et dynami- que atmosphérique.	FRANÇON		Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD		Géographie physique et Géologie dynamique.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)	GODEMENT		Mathématiques (M.P.C.).
DR CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.)	PISOT		Calcul des probabilités.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.	E. ROCH		Géologie.
			SCHATZMANN		Astrophysique.
			TERMIER		Paléontologie stratigra- phique.
			ZAMANSKY		Mathématiques générales.
			JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.

Secrétaire Général CH. MONIER.



A MA FEMME

A MES PARENTS

A LA MÉMOIRE DE MONSIEUR PIERRE JOLIBOIS
Membre de l'Institut

A MONSIEUR ANDRÉ BOULLÉ
Professeur de Chimie à l'Ecole des Mines de Paris

Hommage de respectueuse reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été entrepris au laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris sur l'indication de M. le Professeur Pierre Jolibois, Membre de l'Institut. Au moment de quitter le laboratoire, qu'il me soit permis de saluer respectueusement la mémoire de ce Maître dont la bienveillante direction me fut particulièrement précieuse au début de mes recherches. Celles-ci furent poursuivies grâce aux conseils de M. le Professeur Boullé; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère et profonde gratitude pour l'amical soutien qu'il m'a toujours témoigné.

Je remercie M. l'Ingénieur Général Friedel, Directeur de l'Ecole des Mines, pour l'intérêt qu'il porte en général au Laboratoire de Chimie et dont nous avons eu une nouvelle preuve lors de la disparition brutale de M. le Professeur Jolibois.

J'adresse également mes remerciements à M. le Professeur Georges Chaudron, Membre de l'Institut, qui fut mon parrain au C. N. R. S., à M. le Professeur Georges Champetier qui accepta mon rattachement à son laboratoire dans le cadre de l'Université et qui, à la Direction du C. N. R. S., m'apporta toute l'aide matérielle nécessaire.

Il m'est agréable d'exprimer ma reconnaissance à MM. Albert Nicol et Pierre Dugleux respectivement chef de travaux et assistant à l'Ecole des Mines, qui, avec bienveillance, se sont intéressés à ces travaux.

Je ne saurais oublier l'ambiance amicale qui régna toujours à l'intérieur du laboratoire.

Enfin mon souvenir reconnaissant va à mes anciens professeurs de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy pour l'enseignement qu'ils me donnèrent et qui me permit d'aborder la recherche.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX SUR CERTAINS OXYDES MÉTALLIQUES (*)

PAR CHARLES CHALÉROUX

INTRODUCTION

L'attaque des métaux et des oxydes métalliques par divers réactifs gazeux est encore mal connue ainsi que l'écrivait récemment Besson ⁽¹⁾ au début de son mémoire relatif à l'action du gaz chlorhydrique anhydre sur le glucinium, le magnésium et leurs oxydes. Les renseignements fournis par la littérature sont vagues ⁽²⁾ : conditions d'attaque mal définies, absence de liens entre les résultats.

Cependant depuis un siècle de nombreux chercheurs ⁽³⁾ ont tenté la séparation de mélanges de solides et en particulier d'oxydes en utilisant l'attaque par l'acide chlorhydrique gazeux (le titre d'un mémoire est d'ailleurs « Separation by means of chlorhydric acid gas » ^(3')), tel fut le cas pour l'ilménite dont un mode de traitement est décrit dans un brevet ⁽⁴⁾. Mais ces études ayant été dès leur début orientées vers le but bien précis de séparer des éléments, les auteurs ont négligé les conditions mêmes de l'attaque et n'ont considéré que les résultats, ceci dans une zone de température restreinte, correspondant à la volatilisation de l'un des chlorures formés.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 29 novembre 1956 devant la Commission d'examen.

(¹) BESSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **42**, 1175.

(²) *Gmeling's Handbuch der anorganischen Chemie*, **6**, p. 130 ; PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, **4**, p. 521.

(³) BOURION, *C. R.*, 1912, **154**, 1229 ; F. A. WAY HAVENS, *Z. anorg. Chem.*, 1899, **21**, 389 ; COOK, *Am. J. Sc.*, 1866 [2], **42**, 78.

(^{3'}) MOYER, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1029.

(⁴) In Pat. n° 20 816, 1935.

Il faut souligner en outre la plus grande complexité des réactions en phases hétérogènes ; la distinction des différents facteurs est alors délicate. Ce court exposé suffit à justifier l'intérêt d'une étude sur l'action du gaz chlorhydrique sur les oxydes.

Nous avons adopté un mode opératoire précis : réaction à température fixe durant un temps déterminé ; l'augmentation de poids de l'oxyde donne par un calcul simple l'état d'avancement de la réaction.

Les résultats obtenus en opérant ainsi à différentes températures permettent d'établir pour un oxyde donné une courbe représentant l'avancement de la réaction en fonction de la température.

De l'interprétation de la forme de cette courbe, grâce à la réalisation d'expériences complémentaires dans la zone de température où elle présente des singularités et à l'identification des phases solides par leurs diagrammes X nous déduirons des indications sur le processus de réaction.

Notre but n'a donc pas été de faire une étude cinétique approfondie de la réaction mais en opérant suivant des conditions bien déterminées de mettre en évidence les divers facteurs dont dépend l'évolution de la réaction.

Nous nous sommes limité aux oxydes qui avec HCl réagissent selon le schéma suivant :



excluant l'étude des oxydes salins comme Fe_3O_4 et des oxydes du type V_2O_5 , CrO_3 dont l'attaque conduit généralement à des composés tels que VOCl_3 ⁽⁵⁾ et CrO_2Cl_2 . Par contre nous avons examiné le cas des oxydes PbO_2 et Mn_2O_3 qui donnent des chlorures instables que nous avons stabilisés en les engageant dans des combinaisons convenables.

Notre exposé est divisé de la manière suivante :

I. — Appareillage et Méthode expérimentale.

II. — Étude des différents types de réactions : au nombre de 3, suivant que le degré d'avancement de la réaction en fonction de la température :

- A) est croissant ;
- B) présente un minimum ;
- C) possède un maximum suivi d'un minimum ;
- D) une quatrième partie de ce chapitre traitera des expériences à basse température.

III. — Stabilisation des chlorures instables.

IV. — Résumé et Conclusions.

(⁵) Kg. KORSE, *Videnskab. Selskabs. Forh.*, 1941, 4, 1421.

CHAPITRE PREMIER

Technique expérimentale.

M. Jolibois et ses élèves ⁽⁶⁾ avaient réalisé un dispositif simple et bien adapté pour suivre commodément l'action d'un gaz sur un solide :

Un volume déterminé de gaz circule à l'intérieur d'une enceinte fermée comprenant le corps à étudier qui est chauffé à une température linéairement croissante avec le temps. Les mesures simultanées de la pression du gaz et de la température du corps permettent d'établir une courbe qui renseigne sur le début, la fin et la vitesse de réaction et sur la composition des corps formés. C'est ainsi qu'Hutter, notamment, a étudié la réduction des phosphates par l'hydrogène.

Dans nos premières expériences nous avons utilisé ce même appareil, malgré toutes les précautions prises l'acide chlorhydrique gazeux attaque toujours le mercure de la chute assurant la circulation des gaz.

Berthelot ⁽⁷⁾ a cependant montré que HCl pur et sec ne réagit pas, même à 200° sur le mercure, aussi nous pensons que cette attaque est causée par les décharges continues d'électricité statique qui se produisent dans la trompe à chute à mercure et dont les lueurs verdâtres se remarquent aisément à l'obscurité. De plus le renouvellement incessant de la surface de séparation HCl-mercure favorise encore cette attaque, aucune couche protectrice de calomel ne pouvant se former.

Cette méthode où le gaz est recyclé ne convenant pas, nous lui en substituons une autre :

Un courant de gaz chlorhydrique sec passe sur le solide un temps déterminé à une température fixe.

En effet, les réactions étudiées sont représentées par :



Il y a trois constituants indépendants, trois phases : une phase gazeuse HCl et H₂O, deux phases solides MCl₂ et MO.

La variance *V* calculée par la formule $V = C + 2 - \varphi$ est égale à $V = 3 + 2 - 3 = 2$. Mais la pression de HCl est donnée par le réglage du courant gazeux, elle est très voisine de la pression atmosphérique ;

⁽⁶⁾ P. JOLIBOIS, *C. R.*, 1921, **172**, 809 ; HUTTER, *Thèse Paris*, 1950 ; FLEUREAU, *Thèse Paris*, 1954.

⁽⁷⁾ BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, 1881, **23**, 110.

la pression de la vapeur d'eau est également imposée, elle est très faible et dépend du corps utilisé pour la déshydratation de HCl. Les deux variables étant fixées, la variance en fait est nulle; de plus la pression de vapeur d'eau étant voisine de 0 nous voyons que la réaction aura toujours tendance à évoluer vers la formation de chlorure et d'eau. Le choix d'un même temps de durée pour toutes nos expériences est nécessaire pour les rendre comparables entre elles.

A. Dispositif expérimental. — L'appareil comprend essentiellement : 1) un générateur d'acide chlorhydrique gazeux ; 2) un four qui assure le chauffage du tube à réaction ; 3) un système absorbant qui permet de recueillir et de doser l'eau dégagée.

Le générateur d'acide chlorhydrique gazeux est relié à un tube desséchant par l'intermédiaire d'un tube à trois voies dont l'une sert à l'introduction dans l'appareil d'un gaz inerte : l'azote. Un tube de verre en forme d'accordéon rend facile la fermeture du tube à réaction et la mise en place de l'oxyde. Deux tubes en U garnis de desséchant recueillent l'eau dégagée, un tube rempli de ce même desséchant et un petit flacon laveur à acide sulfurique sont intercalés avant un flacon laveur à eau destiné à absorber en bout d'appareil l'acide chlorhydrique gazeux. Chaque flacon laveur contenant un liquide, est précédé d'un flacon de garde pour éviter les remontées liquides dans l'appareil.

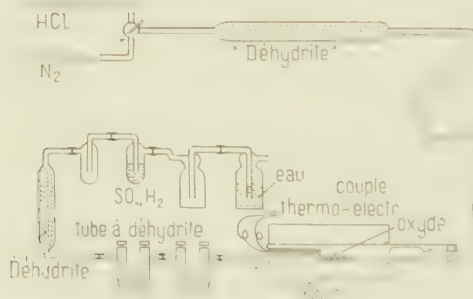


Fig. 1. — Ensemble de l'appareil.

APPAREIL GÉNÉRATEUR À ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX. — Il convient d'obtenir un courant extrêmement régulier de HCl gazeux, ce qui est réalisé par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide sulfurique concentré.

La partie essentielle de l'appareil (fig. 2) est le tube capillaire reliant le réservoir d'acide chlorhydrique à celui d'acide sulfurique, il évite les remontées de bulles; grâce à un robinet on règle la quantité d'acide

chlorhydrique introduite et par là le débit gazeux qui est contrôlé par un petit flacon laveur à acide sulfurique.

Avant la mise en marche de l'appareil, il importe de s'assurer du bon remplissage du capillaire par l'acide chlorhydrique si l'on veut obtenir un dégagement constant de HCl.

Le réservoir inférieur est garni au départ d'environ 200 cm³ d'acide sulfurique concentré chimiquement pur (densité 1,83), l'acide chlorhydrique utilisé de densité 1,19 se trouve dans le réservoir supérieur. Grâce à deux rodages l'appareil est facile à démonter et à nettoyer. Un robinet de vidange sert à purger l'appareil de toute trace d'air lorsqu'on vient de le remplir d'acide sulfurique.

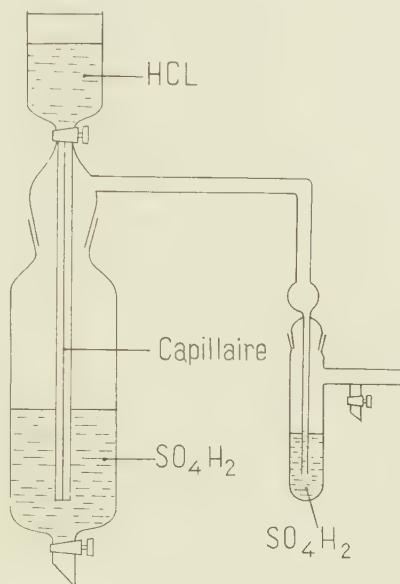


Fig. 2. — Générateur de HCl.

GAZ INERTE. — L'azote utilisé est l'« azote qualité R » de la Société Air Liquide, sa teneur en oxygène est inférieure à $\frac{2}{100\,000}$.

N'ayant pu avec un manodétendeur réaliser un débit lent et constant, un dispositif simple a été mis au point qui a donné pleine satisfaction. Un caoutchouc à vide relie le manodétendeur à un capillaire très fin (morceau de tige à thermomètre), il suffit de faire régner dans la deuxième chambre du manodétendeur une pression de 1 à 2 kg pour obtenir à la sortie du capillaire un débit lent et extrêmement régulier de gaz.

DESSÉCHANT. — Il ne saurait être question d'utiliser des desséchants basiques en présence de HCl ; or CaCl_2 présente justement le danger lors de sa calcination de devenir basique ⁽⁸⁾. P_2O_5 est exclu lui aussi puisqu'il réagit à froid avec HCl ⁽⁹⁾.

La « Déhydrite » fabriquée par Merck a été employée pour dessécher les gaz avant le tube à réaction et pour doser l'eau après ce tube. La

⁽⁸⁾ *Handbuch der analytischen Chemie*, partie III, 7, a, a, p. 103.

⁽⁹⁾ BAILEY FOWLER, *J. chem. Soc.*, 1888, 53, 756.

« Déhydrite », nom commercial du perchlorate de magnésium tri-hydraté, a l'avantage d'être rigoureusement neutre et ainsi de permettre le dosage d'eau en présence de vapeurs acides. C'est un très bon desséchant qui permet d'abaisser la teneur en eau d'un gaz au-dessous de 2×10^{-3} mg/l (Cette teneur est inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$ mg/l pour P_2O_5 , elle est de 0,14 à 0,25 mg/l pour $CaCl_2$ ⁽¹⁰⁾).

Son action est très rapide et comme il se présente sous une forme granulée, la perte de charge qu'il occasionne pour le courant gazeux est moins importante qu'avec un produit pulvérulent tel P_2O_5 .

FOUR. — Le four est du type Chevenard-Journier, à tige dilatable.

TUBE À RÉACTION. — Il est en pyrex ou en silice fondue. La température est mesurée au voisinage immédiat de l'oxyde grâce à une cavité qui rentre à l'intérieur du tube et sert de logement au couple thermo-électrique chromel-alumel, relié à un millivoltmètre; la température est mesurée avec une précision du degré. Egalement à l'intérieur du tube à réaction et près de l'entrée du four est disposé, comme il est indiqué sur la figure 3, un bouchon de verre qui sans empêcher le passage du gaz chlorhydrique évite le retour de la vapeur d'eau si elle vient à se dégager brutalement.



Fig. 3. — Détail du tube à réaction.

LES NACELLES. — Elles contiennent les oxydes et sont soit en platine, soit en silice fondue.

LES CANALISATIONS. — On a utilisé au maximum le pyrex soudé. Les parties qui doivent être journellement démontées sont reliées par des joints en chlorure de polyvinyle. Cette matière plastique est cependant attaquée à la longue par l'acide chlorhydrique gazeux et il est nécessaire de changer les joints de temps en temps.

B. Analyse radiocristallographique. — Les phases solides ont été identifiées au moyen de spectres de rayons X.

⁽¹⁰⁾ *Handbuch der analytischen Chemie*, partie III, 7, a, a, p. 102.

Les diagrammes de poudre sont obtenus par la méthode de Debye-Scherrer avec un monochromateur à lame courbe et une chambre seemann-Bohlin en utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre.

$$K_{\alpha} \text{ du cuivre} = 1,548 \text{ \AA.}$$

C. Oxydes utilisés. — L'origine des oxydes employés est donnée au cours de l'exposé.

D. Analyse chimique. — Le chlore est dosé par la méthode gravimétrique au chlorure d'argent; les méthodes d'analyse des métaux sont décrites dans les paragraphes relatifs à chacun d'eux.

E. Expérience-type. — Nous allons décrire de façon détaillée une expérience, de manière à n'avoir pas à revenir sur le mode opératoire au cours de l'étude relative à chacun des oxydes.

La nacelle contenant l'oxyde est tout d'abord introduite dans le tube à réaction, un courant d'azote qui passe ensuite durant une demi-heure, purge d'air l'appareil; le four est alors mis en marche, l'azote continuant à passer. La température désirée étant atteinte et maintenue constante, le courant d'acide chlorhydrique remplace durant 6 heures le courant d'azote, ce dernier est remis 1 heure avant l'arrêt du chauffage; le refroidissement dure 15 heures environ et se fait toujours sous azote. Grâce à ces précautions l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde a lieu uniquement à la température choisie.

La nécessité de fixer pour toutes les expériences une même durée a été exposée au début de ce chapitre; en adoptant 6 heures, une expérience est possible chaque jour et les petites variations dans le débit de l'azote et de gaz chlorhydrique modifient relativement peu le temps de contact gaz-solide.

Les débits gazeux sont environ de 40 cm^3 par minute, pratiquement un dégagement bulle à bulle. Des expériences ont d'ailleurs montré que des variations de débit de 10 à 100 cm^3 par minute, avaient peu d'influence. Des débits plus importants risqueraient d'entraîner des particules d'oxyde.

Les oxydes sont passés au tamis 200 et on élimine la fraction qui passe à travers le tamis 300. Le diamètre des grains est compris entre 75 et 50 microns.

D'une manière générale la prise d'oxyde est de l'ordre de quelques

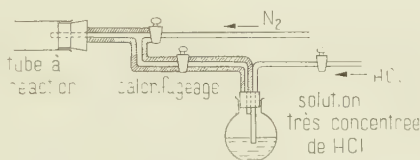


Fig. 4. — Dispositif de production de vapeur d'eau.

décigrammes de façon que la variation de poids de l'oxyde et que le poids d'eau dégagée soient suffisamment importants sans risquer de perturber la régulation du four par la quantité de chaleur libérée au cours de la réaction.

Rappelons que la pression partielle de l'eau à 25° au-dessus d'une solution de HCl qui est saturée avec du gaz chlorhydrique à la pression de 760 mm de mercure, est de 2.66 mm de mercure ⁽¹¹⁾, alors que la pression de vapeur saturante de l'eau à la même température est de 23.75 mm de mercure ; dans ces conditions l'eau dégagée par la réaction se condense à la sortie du four avant les tubes en U et son élimination cependant indispensable si on veut la doser est alors très longue, d'où le temps de 15 heures nécessaire à son entraînement.

Résultats. — Les données expérimentales sont les suivantes :

- variation de poids de la nacelle,
- dosage de l'eau,
- dosage du chlore et du métal.

La variation de poids de la nacelle sera notre donnée de base, le dosage de l'eau dégagée et éventuellement le dosage de chlore et du métal servant de moyen de contrôle. La quantité d'eau fixée par la « Dehydrite » doit subir une petite correction ; des essais à blanc montrent que le premier tube subit une augmentation de poids de 2 à 3 mg, cette humidité s'introduit lors de l'ouverture de l'appareil.

Supposons que la réaction se fasse complètement suivant le schéma :



Nous pouvons calculer dans ce cas l'augmentation de poids ΔP que subirait la nacelle contenant l'oxyde et le poids de l'eau dégagée. Soit $\Delta P'$ l'augmentation de poids réelle mesurée, nous caractérisons alors le degré d'avancement de la réaction par le rapport r :

$$r = \frac{\Delta P'}{\Delta P}.$$

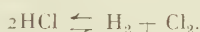
En opérant à différentes températures il sera possible de tracer la courbe $r = f(t)$.

Pour une expérience déterminée la précision sur la valeur de r est très bonne car r est calculé à partir de détermination de poids, mais la fidélité, c'est-à-dire la constance des résultats n'est pas excellente ; il fallait d'ailleurs s'y attendre, l'expérience est effectuée dans des conditions dynamiques avec de plus la présence d'un solide, beaucoup de facteurs interviennent donc qui sont justement l'objet de cette étude. La reproductibilité est toutefois amplement suffisante pour permettre

(11) W. FISCHER et R. GEWEHR, *Z. anorg. Chem.*, 1932, 209, 22.

l'établissement d'une courbe représentant des résultats qui, nous le montrerons, sont souvent relatifs. Au cours de l'étude particulière de chaque oxyde nous ferons pour quelques températures, plusieurs expériences, si bien que la précision pourra être immédiatement évaluée par simple examen de la courbe $r = f(t)$ dont l'établissement est, rappelons-le, un moyen d'étude et non une fin en soi.

Enfin, avant de terminer cet exposé, nous indiquerons qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de la dissociation de HCl. Nos expériences ne dépassent pas en effet 1 000° et le degré de dissociation x de HCl en dessous de 1 500° est complètement négligeable comme le confirme la lecture de quelques valeurs de x ⁽¹²⁾ calculées à partir de la constante d'équilibre de la réaction :



Température absolue . . .	290°	500°	900°	1 500°	2 000°
100 x . . .	$2,55 \times 10^{-15}$	$1,92 \times 10^{-8}$	$3,98 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-2}$	0,41

CHAPITRE II

Différents types de réactions.

A. Réactions dont l'avancement est une fonction croissante de la température. — Dans cette catégorie d'oxyde nous avons étudié en détail MgO, CaO et plus particulièrement NiO.

I. Magnésie. — Dans le but d'étudier l'influence de la préparation de l'oxyde sur l'attaque par le gaz chlorhydrique, deux produits ont été préparés de façons différentes.

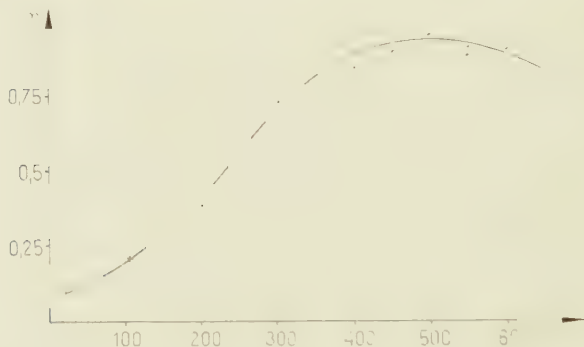
1) MAGNÉSIE PRÉPARÉE A 900°. — *Préparation.* — Calcination 1 heure à 900° du carbonate de magnésium RP Prolabo de formule approchée $4\text{CO}_3\text{Mg}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $6\text{H}_2\text{O}$.

Dosage. — Précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien et dosage acidimétrique de celui-ci.

Résultats. — Ils sont consignés dans le tableau suivant : les poids étant exprimés en grammes. Aux températures peu élevées un certain pourcentage de l'eau dégagée par la réaction demeure dans la nacelle, nous avons donc indiqué le pourcentage d'eau liée au produit.

(12) NERNST, Z. Elektroch., 1909, **15**, 691.

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O	P. 100 H ₂ O restant
18	0,08	0,170	0,026	0,002	100
100	0,21	0,149	0,049	0,009	35
200	0,38	0,151	0,0815	0,022	12
300	0,72	0,166	0,164	0,056	0
400	0,83	0,1615	0,183	0,063	"
450	0,89	0,1763	0,212	0,071	"
500	0,95	0,168	0,216	0,074	"
500	0,94	0,175	0,2225	0,075	"
500	0,94	0,1735	0,222	0,076	"
550	0,90	0,169	0,2085	0,071	"
550	0,88	0,170	0,205	0,070	"
600	0,895	0,1795	0,217	0,075	"
650	0,82	0,167	0,185	0,063	"



La courbe $r = f(t)$ présente un maximum peu accentué ; néanmoins MgO peut être classé avec les oxydes pour lesquels l'avancement de la réaction avec HCl est une fonction croissante de la température ; enfin la valeur maximum de r , contrairement à ce que nous observerons pour les oxydes qui seront étudiés dans les chapitres suivants, ne dépend pas de la quantité d'oxyde mise en jeu puisque avec une prise de 0,484 g à 500°, r est toujours de 0,94.

Les résultats précédents sans être en désaccord avec ceux de Besson (1) en diffèrent parfois notablement mais les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes. Besson mesure la variation de pression dans une enceinte fermée du gaz chlorhydrique au contact de l'oxyde porté à une température variable ; l'eau susceptible de se former se trouve toujours en présence du chlorure et sa tension de vapeur est fixée par la température de la paroi froide de l'appareil. Dans ces conditions la réaction inverse d'hydrolyse est possible et elle a lieu effective-

ment à partir de 200°. Cette hydrolyse est probablement la cause du léger ralentissement de la réaction à partir de 500° avec notre mode opératoire.

La tension de vapeur d'eau au-dessus du chlorure étant très basse dans nos expériences, la réaction a toujours tendance à progresser; de fait, si après avoir obtenu un produit lors d'un chauffage à 500°, température à laquelle $r = 0,94$, ce même produit est porté à 650° le facteur r prend la valeur 0,97.

2) MAGNÉSIE PRÉPARÉE A 450°. — La magnésie obtenue par décomposition sous vide à 450° du carbonate de magnésium Prolabo est plus active à basse température que la magnésie préparée à 900°, elle retient également un plus grand pourcentage d'eau. A partir de 300° les résultats sont les mêmes pour les deux sortes de magnésie.

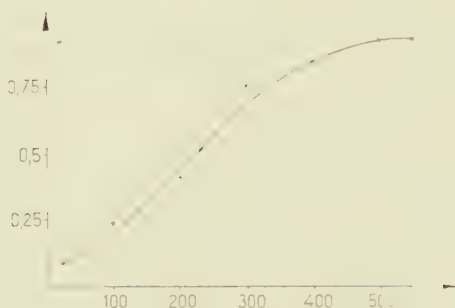
t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O	P. 100 H ₂ O restant
19	0,15	0,162	0,045	0,002	100
100	0,26	0,157	0,0705	0,003	100
200	0,35	0,163	0,084	0,019	20
300	0,73	0,159	0,159	0,055	0

II. Chaux. — *Préparation.* — Calcination 1 heure à 900° du carbonate de chaux RP Prolabo de formule CO₃Ca.

Dosage. — Le calcium est précipité à l'état d'oxalate et dosé par manganimétrie.

Résultats. — La courbe suivante rend compte des résultats obtenus avec des prises de 0,230 g environ. Aux températures peu élevées une partie de l'eau dégagée reste liée au produit. Il n'apparaît pas ici de maximum, mais comme dans le cas de MgO la quantité d'oxyde ne joue pratiquement pas :

t°	r	Prise	t°	r	Prise
20	0,1	0,998	230	0,53	1,028
20	0,08	0,2315	230	0,51	0,229



III. Oxyde de nickel. — Nous étudierons deux échantillons d'oxyde de nickel, l'un préparé à 1 000°, l'autre à 800°.

1) OXYDE DE NICKEL PRÉPARÉ A 1 000°. — *Préparation.* — Calcination 1 heure à 1 000° du nitrate de nickel RP Prolabo de formule $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, $6\text{H}_2\text{O}$.

Dosage. — Le nickel est précipité par la diméthylglyoxime.

Résultats. — Ces courbes sont valables pour des prises de 0,260 g environ.

Influence de divers facteurs. — a) *Durée d'expérience.* — En fonction du temps de passage du gaz chlorhydrique à 500°, l'avancement de la réaction r a les valeurs suivantes :

$r = 0,27$ après 2 heures,

$r = 0,295$ après 6 heures (durée normale),

$r = 0,40$ après 30 heures.

La réaction évolue donc toujours avec le temps, comme il était prévisible.

b) *Quantité d'oxyde.* — Cette influence est très faible :

t°	r	Prise	t°	r	Prise
360	0,05	1,007	455	0,19	0,997
360	0,05	0,262	455	0,20	0,267

c) *Présence d'un corps inactif.* — L'oxyde NiO a été mélangé avec de la silice calcinée, corps qui dans nos conditions ne réagit pas avec HCl, mais cette dilution de NiO n'a aucune influence.

t°	r	Silice	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
500	0,295	0	0,253	0,055	0,020
500	0,29	0,502	0,261	0,055	0,021
500	0,30	1,046	0,261	0,057	0,021

d) *Vapeur d'eau*. — L'appareil est modifié afin de permettre l'attaque de l'oxyde en présence de vapeur d'eau fournie par un ballon qui peut être chauffé, il est ainsi possible de faire varier la tension de vapeur. Un calorifugeage des canalisations aboutissant au tube à réaction évite que l'eau se condense prématurément.

On ne tient évidemment pas compte de l'eau absorbée par la « Dehydrite », aussi un refroidissement de 15 heures n'est pas nécessaire, on se contente simplement d'éliminer l'atmosphère chlorhydrique par l'azote.

1^o Le ballon étant maintenu à la température ordinaire deux expériences ont été faites, l'une à la température ambiante, l'autre à 95°, dans les deux cas il n'y a pas eu attaque.

2^o Le ballon est chauffé aux environs de 50° : les analyses et les pesées montrent que pour une expérience à 95° il y a formation de NiCl₂, 2H₂O, le chlorure formé a donc gardé l'eau provenant de la réaction et en plus a absorbé de l'humidité du gaz chlorhydrique. La réaction est alors pratiquement totale, $r = 0,99$.

Une expérience faite avec Ni(OH)₂ préparé d'après Hüttig ⁽¹³⁾ et exécutée dans les conditions ordinaires sans vapeur d'eau a montré qu'à la température ambiante l'hydrate est attaqué et $r = 0,65$.

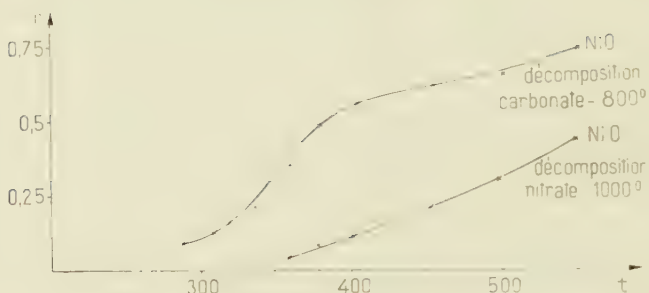
2) OXYDE DE NICKEL PRÉPARÉ A 800°. — La décomposition sous vide à 800° du carbonate de nickel ⁽¹⁴⁾ chimiquement pur Billault fournit un oxyde qui a exactement la formule NiO et qui est beaucoup plus réactif que l'oxyde obtenu à 1000° à partir du nitrate.

Résultats. — Ils sont reportés sur une courbe qui a les mêmes axes que celle représentant les résultats obtenus avec l'oxyde préparé à 1000°.

De la comparaison des spectres de rayons X des oxydes des deux origines il apparaît que le spectre du produit préparé à basse température sous vide présente des raies plus larges, les cristallites de cet

⁽¹³⁾ G. F. HÜTTIG et A. PETER, *Z. anorg. Chem.* 1930, **189**, 183.

⁽¹⁴⁾ PRASAD et TENDULKUR, *J. chem. Soc.*, 1931, **134**, 1403.



oxyde sont donc plus petits et leurs rayons de courbure inférieurs à ceux de l'oxyde préparé à 1000°. D'après la loi d'Ostwald :

$$\text{Log} \frac{Pr}{p_{\infty}} = \frac{k}{r}.$$

où :

Pr est la tension de vapeur d'une particule sphérique de rayon r ,
 p_{∞} la tension de vapeur pour une surface plane,
 k une constante qui dépend de la température et du corps considéré.

L'oxyde préparé à 800° présente donc pour une même température une tension de vapeur supérieure à celle de l'oxyde préparé à 1000° ; ceci explique son activité chimique supérieure ; le potentiel chimique μ de la forme $\mu = \eta(T) + RT \log p$ étant alors plus élevé.

OXYDE DE COBALT CoO . — *Préparation*. — Décomposition sous vide à 500° du carbonate de cobalt résultant lui-même de la précipitation du nitrate par le carbonate de soude.

RÉSULTATS

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H_2O
200	0,0	0,241	0,000	
300	0,22	0,245	0,039	0,014
355	0,45	0,248	0,082	0,029
405	0,60	0,2345	0,103	0,035
500	0,78	0,242	0,1385	0,047
550	0,83	0,245	0,149	0,051

OXYDE DE MANGANÈSE MnO . — *Préparation*. — Réduction de Mn_3O_4 en courant d'hydrogène à 700° ; Mn_3O_4 résulte de la calcination à 900° du nitrate de manganèse pur cristallisé.

RÉSULTATS

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
200	0,00	0,263	0,000	
405	0,185	0,264	0,039	0,0145
500	0,37	0,277	0,082	0,026
500	0,34	0,263	0,071	0,024
550	0,55	0,250	0,110	0,038
550	0,59	0,287	0,136	0,046
575	0,62	0,272	0,135	0,046

OXYPDE DE CHROME Cr_2O_3 . ALUMINE Al_2O_3 . — *Préparation*. — Cr_2O_3 est le sesquioxyde de chrome anhydre pur Prolabo.

Al_2O_3 est obtenu par calcination 1 heure à 900° de l'alumine hydratée pure Prolabo.

Résultats. — Il y a dans les deux cas volatilisation du chlorure formé.

Pour Cr_2O_3 l'attaque commence à 800° , on a $r=0,03$ et à 1000° $r=0,18$.

Pour Al_2O_3 l'attaque commence à 800° où $r=0,04$, à 1000° $r=0,07$.

B. Réactions dont l'avancement présente un minimum en fonction de la température. — L'étude porte plus particulièrement sur les oxydes CuO , Cu_2O , PbO ⁽¹⁵⁾.

I. Oxyde cuivrique CuO . — *Origine*. — Oxyde de cuivre anhydre RP Prolabo.

Dosage. — Le cuivre est dosé par électrolyse.

Résultats. — La courbe suivante reproduit nos résultats obtenus avec des prises de 0,260 g environ.

A température ordinaire le chlorure formé retient une grande partie de l'eau dégagée par la réaction ; d'après le diagramme de rayons X le produit final est un mélange de chlorure anhydre et de chlorure dihydraté.

La courbe $r=f(t)$ présente un tracé très différent de ceux observés jusqu'ici : il y a en effet un minimum très accentué dont nous avons cherché à expliquer l'existence.

Dans le cas de CuO lorsque l'attaque de l'oxyde par l'acide gazeux a lieu dans la zone de température correspondant à la branche descendante de la courbe $70-75^{\circ}$, le produit contenu dans la nacelle n'est pas

⁽¹⁵⁾ CHALÉROUX, C. R., 1954, **239**, 1218 ; BOULLÉ et CHALÉROUX, C. R., 1956, **242**, 2947.



homogène en fin d'expérience, la masse est noire (CuO) du côté de l'arrivée du courant gazeux et jaunâtre (CuCl_2) à l'autre extrémité, précisément là où le produit a été en contact non seulement avec le gaz HCl mais avec la vapeur d'eau provenant d'un début de réaction dans la partie située en amont. De cette observation est résultée l'hypothèse que la vapeur dégagée au cours de la réaction joue un rôle dans le processus même de la réaction.

réaction
plus complète



Fig. 5. — Aspect de la nacelle après une expérience à 75° .

Pour vérifier cette hypothèse nous allons examiner l'influence de la vapeur d'eau pour la température de 90° correspondant au minimum de la courbe; r est égal à 0,03 à 90° en absence de vapeur d'eau et pour une quantité d'oxyde de 0,260 g.

Influence de la vapeur d'eau.

— Nous avons tout d'abord utilisé

l'appareil transformé suivant le schéma de la page 1075. Pour une expérience à 90° , si le ballon contenant la solution chlorhydrique n'est pas chauffé, la tension de vapeur est alors celle correspondant à la température ordinaire et r est toujours de 0,02; il faut que le ballon soit à 50° environ pour qu'à 90° $r \neq 1$.

Pour tenter de déterminer la quantité d'eau nécessaire au déclenchement de la réaction, nous avons repris le montage normal de l'appareil avec le gaz chlorhydrique soigneusement déshydraté; le gaz attaque simultanément CuO et un autre oxyde: Cu_2O qui est presque entièrement transformé en chlorure avec libération d'eau à 90° . Du poids de Cu_2O utilisé nous déduisons immédiatement la quantité d'eau libérée.

Les deux oxydes sont placés dans la même nacelle tantôt côte à côte, tantôt mélangés. Le tableau suivant rend compte de nos résultats. Les expériences 1, 2 et 3 sont celles où le Cu_2O se trouve « en amont » ; les expériences 4 et 5 sont celles où le Cu_2O est « en aval » ; pour les expériences 6, 7, 8, 9 et 10, les deux oxydes sont mélangés. Afin d'établir les résultats donnant l'avancement de la réaction :



nous supposons que Cu_2O a entièrement réagi, ceci s'avère manifestement faux pour les expériences 1 et 6 où les quantités de Cu_2O sont si petites que la réaction n'est pas totale (ce qui s'expliquera dans la suite : influence de la quantité d'oxyde) mais en opérant ainsi nous sommes sûrs de donner pour CuO des résultats par défaut.

Exp.	t°	r	Prise CuO	$\Delta P'$ total	H_2O total	Cu_2O	H_2O due à Cu_2O
1	90	0,0	0,206	0,010	0,005	0,079	0,010
2	90	0,865	0,211	0,163	0,057	0,1125	0,014
3	90	0,91	0,2135	0,1935	0,065	0,1565	0,019
4	90	0,45	0,232	0,1215	0,041	0,1215	0,016
5	90	0,44	0,228	0,117	0,040	0,125	0,016
6	90	0,0	0,2035	0,009	0,005	0,038	0,005
7	90	0,51	0,206	0,090	0,032	0,0445	0,006
8	90	0,79	0,206	0,130	0,045	0,045	0,006
9	90	0,70	0,208	0,134	0,044	0,080	0,010
10	90	0,72	0,243	0,1685	0,057	0,123	0,016

Il est à remarquer que pour de mêmes quantités de CuO et de Cu_2O , r passe de 0,865 à 0,45 suivant que le Cu_2O passe de l'amont à l'aval de la nacelle ; ce fait renforce bien l'hypothèse sur l'influence de l'eau dégagée : lorsque Cu_2O se trouve en aval l'eau qu'il libère est emportée presque immédiatement par le courant gazeux en dehors de la nacelle, au contraire s'il se trouve en amont l'eau est forcée de passer sur le CuO , nous avons alors un meilleur contact H_2O - CuO d'où une valeur de r plus élevée.

Il était à prévoir que l'influence de la vapeur d'eau serait modifiée dans certaines conditions par exemple si le contact gaz solide est lui-même modifié ; il en est ainsi lorsque l'on fait varier le poids de la prise d'oxyde ou que l'on dilue cet oxyde dans un mélange avec un corps inerte, c'est ce que nous allons étudier dans les deux paragraphes suivants :

Influence de la quantité d'oxyde. — Si l'on retient l'hypothèse du rôle joué par l'eau il est logique de penser que l'avancement de la réaction est fonction du poids d'oxyde mis en jeu. En effet la quantité

d'eau produite est proportionnelle à la masse donc au volume de l'oxyde ; son élimination dépend de la surface présentée par le solide ; or, lorsque la masse d'oxyde croît le rapport de son volume à sa surface croît, l'eau s'élimine donc avec plus de difficulté et son contact avec l'oxyde est alors meilleur : r doit augmenter. C'est effectivement ce que nous avons observé à 90° , $r = 0,64$ avec une prise de 2,259 g de CuO au lieu de 0,03 avec une prise de 0,253 g ; à 150° la différence est moins nette, $r = 0,15$ pour une prise de 2,063 g au lieu de 0,09 pour une prise de 0,250 g ; le facteur « quantité d'oxyde » sera étudié de façon plus détaillée au cours de l'étude de PbO orthorhombique.

En opérant avec une prise d'oxyde importante la chaleur dégagée par la réaction perturbe la régulation du four ; ainsi pour l'expérience : 90° , prise de 2,259 g, la température même de la nacelle est montée à 105° ; cette élévation de température n'est cependant pas la cause de la variation de r puisque à 105° avec une prise de 0,253 g on a trouvé $r = 0,02$.

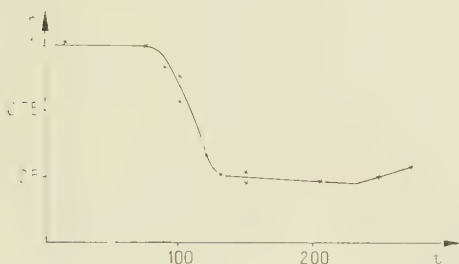
Dilution avec un corps inactif. — Si l'on ajoute à l'oxyde un corps inactif (vis-à-vis de l'oxyde et de HCl) on augmente la surface de la phase solide et favorise ainsi l'élimination de l'eau, r doit diminuer ; il en est bien ainsi : par exemple en opérant à 65° sur un mélange de 0,249 g de CuO et de 0,712 g de silice anhydre on trouve pour r la valeur de 0,03 alors que dans les conditions normales et pour une même quantité d'oxyde $r = 0,9$ ou 0,8.

Influence de la durée de réaction. — L'action de HCl sur CuO à température ordinaire est très rapide puisque si la durée de contact est réduite à 20 minutes (prise de 0,267 g) r est déjà de 0,95. A 105° la vitesse de réaction est si ralentie que la durée influe fort peu, une expérience de 25 heures donne pour r une valeur de 0,03 (prise de 0,259 g). A 195° nous retrouvons les résultats antérieurs : la réaction va toujours en progressant avec le temps, ainsi pour une durée de 6 heures r est de 0,4 (prise de 0,227 g), pour 30 heures r s'élève à 0,85 (prise de 0,235 g), enfin pour 51 heures il est alors de 0,95 (prise de 0,241 g).

II. Oxyde cuivreux. — *Préparation.* — Réduction de la liqueur de Fehling à chaud par le glucose en opérant avec un excès de liqueur de Fehling, pour éviter l'action caramélisante de la soude contenue dans la liqueur sur le glucose ; l'oxyde obtenu est alors très pur. Le précipité est décanté, lavé successivement à l'eau, l'alcool, l'éther et séché sous vide.

Dosage. — Le cuivre est dosé par électrolyse.

Résultats. — Ils sont représentés par la courbe suivante (prises de 0,250 g environ).



La courbe $r=f(t)$ présente un aspect semblable à celle de CuO , nous allons voir que les mêmes facteurs influent sur l'avancement de la réaction.

Vapeur d'eau. — En opérant à une température qui correspond à la branche descendante de la courbe le produit obtenu n'est pas homogène : la réaction se fait plus complètement dans le sens du courant gazeux.

Quantité d'oxyde. — A 140° $r=0,45$ si la prise d'oxyde est de 2,056.

Dilution avec un corps inactif. — A 90° avec un mélange de 0,256 g de Cu_2O et de 0,680 g de SiO_2 on obtient $r=0,8$; si on augmente encore la quantité de silice 0,253 g de Cu_2O et 1,162 g de SiO_2 , r passe alors à 0,69.

Influence de la durée de réaction. — Comme pour CuO et à la température ordinaire la réaction est très rapide : ainsi avec une prise de 0,253 g de Cu_2O et pour une durée de 30 minutes r est déjà de 0,98.

III. Oxyde de plomb. — Il existe deux variétés d'oxyde PbO : la variété rouge $\text{PbO}\alpha$ stable à froid et qui est elle-même soit quadratique soit pseudoquadratique ⁽¹⁶⁾, la variété jaune $\text{PbO}\beta$ stable au-dessus de 489° et qui est orthorhombique. Il était intéressant de mettre en évidence les différences de comportement de ces deux variétés avec le gaz chlorhydrique.

$\text{PbO}\alpha$ — *Origine.* — Oxyde de plomb exempt d'argent Rhône-Poulenc, son spectre de rayons X montre qu'il s'agit de $\text{PbO}\alpha$ pseudoquadratique.

Dosage. — Le mélange oxyde-chlorure est attaqué par une solution bouillante d'acide acétique, puis le plomb est précipité par le bichromate de potassium pour être dosé sous forme de chromate de plomb.

⁽¹⁶⁾ KATZ, Thèse Paris, 1949.

Résultat. — Pour des prises de 0,700 g environ nous obtenons les courbes ci-dessous.

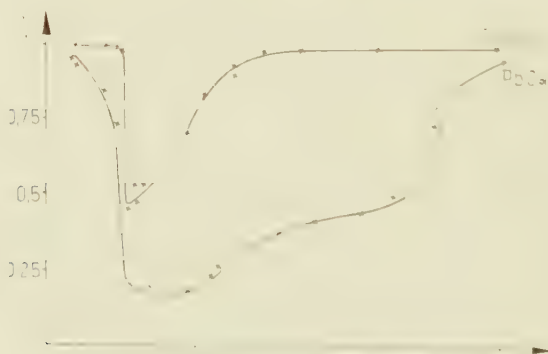
La courbe $r = f(t)$ présente aussi un minimum et l'on fait les mêmes constatations que pour CuO et Cu_2O .

Quantité d'oxyde. — A 70° avec une prise de 8,153 g r est de 0,64.

Dilution avec la silice. — A 38° en opérant sur un mélange de 0,706 g de PbO et de 0,708 g de SiO_2 r n'est plus que de 0,52.

$\text{PbO}\beta$. — *Préparation.* — L'oxyde jaune de plomb : $\text{PbO}\beta$ orthorhombique est obtenu par calcination à 650° du carbonate de plomb pur précipité Prolabo.

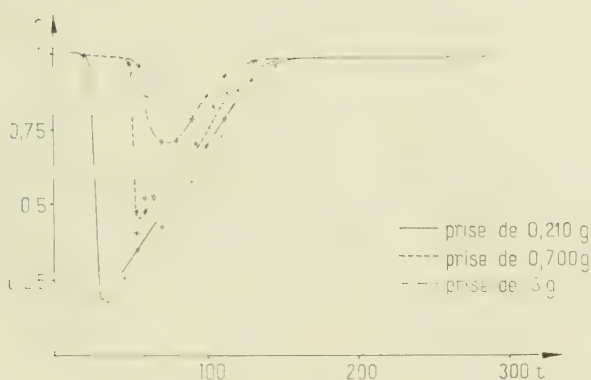
Résultats. — La courbe $r = f(t)$ a été tracée à côté de celle relative à $\text{PbO}\alpha$, elle présente aussi un minimum ; pour $\text{PbO}\beta$, à toutes les températures, les valeurs de r sont toujours supérieures à celles obtenues pour $\text{PbO}\alpha$, résultat aisément prévisible, $\text{PbO}\alpha$ variété stable aux températures où nous opérons a un potentiel chimique inférieur à celui de $\text{PbO}\beta$ d'où sa moindre réactivité.



Quantité d'oxyde. — Pour étudier l'influence de la quantité d'oxyde soumise à l'attaque du gaz chlorhydrique, deux nouvelles séries d'essais ont été effectuées avec des prises respectivement de 0,210 g et de 3 g, les résultats sont représentés sur la courbe qui suit.

Les trois courbes se situent l'une au-dessus de l'autre, les valeurs de r pour une même température varient dans le même sens que la quantité d'oxyde. Pour des températures supérieures à celles des minima, les trois courbes tendent à se confondre.

En résumé l'influence de la quantité d'oxyde se traduit par une attaque plus facile de l'oxyde lorsque cette quantité d'oxyde croît et par l'élévation de la température θ_m correspondant au minimum ; pour des



températures supérieures à $0m$ l'influence du poids d'oxyde est beaucoup moins nette, nous retrouvons alors les résultats du nickel.

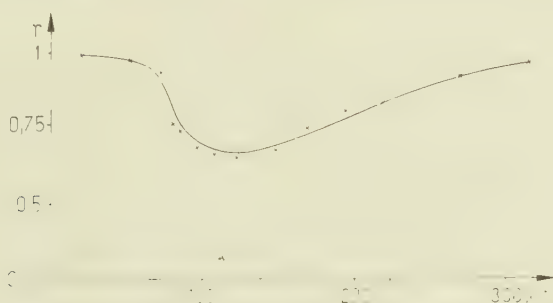
L'attaque des oxydes Ag_2O , ZnO , SnO donne lieu à des observations analogues à celles qui viennent d'être décrites pour CuO , Cu_2O et PbO .

OXYDE D'ARGENT Ag_2O . — *Préparation.* — Une solution diluée de soude est ajoutée à une solution concentrée de nitrate d'argent cristallisé pur Prolabo, le précipité obtenu est décanté et séché à 90° dans un courant d'air exempt de CO_2 ⁽¹⁷⁾.

Résultats. — Ces résultats ont été obtenus à partir de prises de 0,700 g de Ag_2O environ.

OXYDE DE ZINC ZnO . — *Origine.* — Oxyde de zinc RP Prolabo.

Résultats. — Une partie de l'eau dégagée est retenue par le produit de réaction (prises d'oxyde 0,270 g environ).



(17) *Handbuch des Präparativen Anorganischen Chemie*, p. 771.

Dans le cas de l'oxyde de zinc également l'influence de la quantité de produit soumise à l'expérience se fait sentir : à 135° , avec une prise de $0,042$ g r est de $0,39$, si cette prise est de $1,88$ g r s'élève alors à $0,71$.

OXYDE D'ETAIN SnO . — *Préparation.* — Le chlorure d'étain stanneux RP Prolabo est dissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique concentré, cette solution est ensuite neutralisée par une solution de carbonate de soude (indicateur phénolphthaléine), l'hydrate blanc précipité, pour le transformer en oxyde il suffit de chauffer doucement à ébullition durant 3 heures le précipité et la liqueur surnageante, le précipité devenu noir est lavé à l'eau distillé et séché à 110° .

Résultats. — Pour des quantités d'oxyde de $0,450$ g environ nous pouvons tracer la courbe $r = f(t)$ suivante :



Le chlorure formé SnCl_2 commence à se volatiliser à 100° , aussi les expériences n'ont pas été poursuivies au-delà de cette température.

Sb_2O_3 - Bi_2O_3 . — Il est à noter que Sb_2O_3 et Bi_2O_3 sont attaqués entièrement à température ordinaire avec formation des chlorures correspondants, mais ces chlorures étant très volatils il a été impossible d'opérer à des températures plus élevées.

C. Réactions dont l'avancement en fonction de la température présente un maximum suivi d'un minimum. — Les oxydes CdO et HgO sont étudiés dans ce paragraphe dans lequel nous avons également compris l'oxyde Fe_2O_3 .

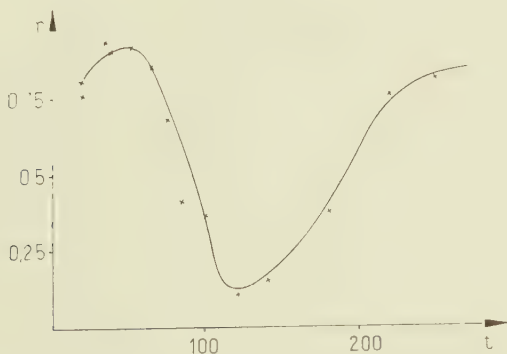
1. Oxyde de cadmium CdO . — *Préparation.* — Précipitation à l'ébullition d'une solution d'acétate de cadmium pur Prolabo par de la potasse ; l'hydroxyde est lavé plusieurs fois à l'eau chaude et séché à 400° dans un courant d'oxygène.

Analyse. — Le cadmium est dosé par électrolyse. Le produit obtenu dans la nacelle est dissous dans SO_4H_2 $1/9$, neutralisé à la soude (indicateur phénolphthaléine), un excès de soude est ajouté avant de complexer au cyanure de potassium (redissolution de l'oxyde précipité), l'électrolyse se fait ensuite sous 2 ampères.

RÉSULTATS

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
18	0,80	0,404	0,165	0,020
20	0,76	0,398	0,153	0,018
35	0,94	0,406	0,179	0,037
50	0,92	0,404	0,159	0,052
65	0,86	0,402	0,149	0,051
75	0,68	0,416	0,122	0,042
85	0,41	0,404	0,071	0,025
100	0,37	0,403	0,063	0,023
120	0,12	0,410	0,021	0,008
140	0,16	0,408	0,028	0,011
180	0,38	0,403	0,066	0,023
220	0,76	0,402	0,131	0,044
250	0,82	0,403	0,132	0,048

Une partie de l'eau formée est retenue lorsque la température d'expérience est inférieure à 65° ; nous en avons tenu compte pour calculer r . La courbe représentative de la fonction $r = f(t)$ présente cette fois-ci un nouvel aspect : son tracé présente un maximum et un minimum.

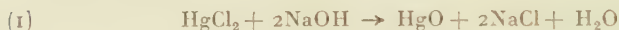


Comme dans le cas précédent, la quantité de CdO influe sur la valeur de r aux températures peu élevées, alors qu'aux températures plus élevées elle n'intervient plus : ainsi à 65° avec une prise de 0,0765 g de CdO r n'est plus que de 0,07 (à 65° $r = 0,86$ pour une prise de 0,402 g) alors qu'à 220° avec une prise de 0,076 g r est égal à 0,76 (à 220° $r = 0,76$ pour une prise de 0,402 g).

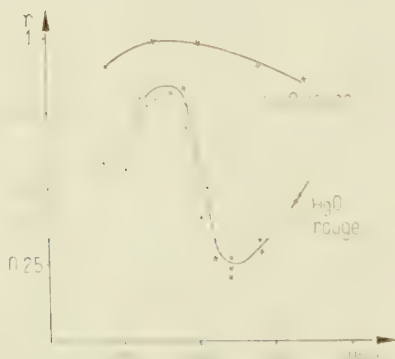
II. Oxyde mercurique HgO . — L'oxyde de mercure HgO se présente sous deux formes l'une rouge, l'autre jaune ; cette couleur plus ou moins orangée étant due comme l'ont montré Ostwald ⁽¹⁸⁾ et Lévi ⁽¹⁹⁾ à une différence de grosseur de grains et non à l'existence de deux variétés allotropiques. HgO jaune dont les grains sont plus petits donnera naturellement pour r une valeur plus élevée que HgO rouge.

OXYDE ROUGE HgO . — *Origine.* — Oxyde mercurique rouge RP Prolabo.

Dosage. — Il est effectué d'après le dosage acidimétrique de Ruff et Müller ⁽²⁰⁾. Le produit est dissous dans l'acide chlorhydrique ; la solution est ramenée à neutralité (indicateur rouge de méthyle) par la soude, elle contient alors un mélange de HgCl_2 et de NaCl ; le dosage peut être effectué, il repose sur les deux réactions suivantes :



Un excès de soude titrée est employé par la réaction (1) si bien que la réduction à chaud par de l'eau oxygénée à 3 p. 100 est effectuée en milieu alcalin, la réduction terminée il ne reste plus qu'à doser la soude en excès ; la quantité de mercure se calcule alors facilement : un atome de mercure correspond à deux molécules de soude.



Résultats. — En opérant avec des échantillons de 0,600 g d'oxyde environ nos résultats sont les suivants (voir ci-contre).

Les expériences ne sont pas poursuivies au-delà de 90° car à cette température et pour la durée des expériences une partie de HgCl_2 formé commence à se volatiliser. Nous opérons donc toujours à température relativement basse ; la valeur de r dépend de la quantité d'oxyde :

⁽¹⁸⁾ OSTWALD, Z. Phys. Chem., 1900, 34, 195.

⁽¹⁹⁾ LEVI, Gazz. Chim. ital., 1924, 54, 709.

⁽²⁰⁾ Handbuch der analytischen Chemie, partie III, 2, b, p. 382.

Durée	t°	r	Prise
6 heures	ordinaire	0,38	0,237
»	»	0,59	0,590
»	»	0,68	4,412

Comme toujours, l'expérience évolue avec le temps.

Durée	t°	r	Prise
6 heures	60	0,27	0,635
30 heures	60	0,45	0,633

OXYDE JAUNE HgO . — *Origine*. — Oxyde mercurique jaune RP Prolabo.

Résultats. — La courbe $r = f(t)$ est placée sur les mêmes axes que celle obtenue avec l'oxyde HgO rouge.

OXYDE FERRIQUE Fe_2O_3 . — *Origine*. — Oxyde ferrique anhydre pur Prolabo.

Résultats. — L'eau reste en grande partie fixée sur le chlorure qui à 100° commence déjà à se volatiliser.

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H_2O
19	0,76	0,199	0,205	0,003
20	0,75	0,200	0,204	0,002
32	0,91	0,203	0,250	0,004
50	1	0,195	0,255	0,012
95	1	0,208	0,264	0,016

r croît donc avec la température de 20 à 50° , pour cette raison nous avons joint cette étude avec celles relatives à HgO et CdO ; pour ces 3 oxydes la fonction $r = f(t)$ commence par croître au voisinage de la température ordinaire.

D. **Expériences à basse température.** — L'attaque par HCl gazeux des divers oxydes étudiés jusqu'ici s'effectue en 3 processus représentés par des courbes qui donnent la valeur de r en fonction de la tempéra-

ture. Deux de ces processus se traduisent par des courbes comportant soit un maximum suivi d'un minimum, soit seulement un minimum.

Si au lieu d'opérer uniquement à température ordinaire ou au-dessus les expériences sont effectuées à plus basse température, les deux types de courbes ne se différencient plus ; on observe en général un maximum suivi d'un minimum.

Pour opérer dans ces nouvelles conditions opératoires l'appareil est modifié. Le four est remplacé par un bac en plomb soigneusement calorifugé, le tube à réaction traverse le bac, l'étanchéité étant assurée par des joints d'amiante enduits de suif.

Avec ce dispositif la température peut être facilement maintenue à 0 et à -21° en remplissant le bac soit de glace et d'eau soit d'un mélange de 3 parties de glace et d'une partie de sel.

La glace carbonique permet d'obtenir des températures plus basses. Afin d'égaliser les températures à l'intérieur du tube à réaction, celui-ci est entouré d'aluminium en feuilles, en faisant varier le nombre de blocs de glace et leur disposition dans le bac, la température peut être abaissée jusqu'à -60° , elle demeure constante à $\pm 2^{\circ}5$ près pendant la durée, 6 heures de l'expérience.

Les oxydes CdO, HgO rouge, Fe_2O_3 ont été ainsi étudiés, dans chaque cas la valeur de r diminue lorsque la température s'abaisse.

Oxyde	t°	r	Prise
CdO	-21	0,11	0,303
HgO rouge	0	0,47	0,601
Fe_2O_3	-21	0,09	0,603
	-21	0,32	0,209

Les trois oxydes CuO, Cu_2O , PbO déjà considérés à la partie B du présent chapitre, ont été également examinés à basse température :

1) CuO

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H_2O
0	0,98	0,263	0,228	0,009
-21	0,57	0,248	0,104	0,019
$-36 \pm 2,5$	0,33	0,256	0,061	0,017

2) Cu_2O . — Bien que des expériences aient été faites jusqu'à -65° , r est toujours resté égal à 1.

3) PbO. a) PbO α .

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
0	0,93	0,696	0,159	0,054
- 21	0,88	0,702	0,153	0,052
- 37 $\pm$ 2,5	0,49	0,698	0,084	0,030

b) PbO β . — Jusqu'à $- 55^\circ$ r reste égal à 1, il faut atteindre $- 65^\circ$ pour que l'attaque soit considérablement ralentie : à cette température en effet $r = 0,06$.

Pour 3 des 4 oxydes étudiés la valeur de la fonction $r = f(t)$ diminue donc lorsque la température devient suffisamment basse, il est permis de penser que ce fait est général et qu'il existe aussi pour Cu₂O une température inférieure à $- 65^\circ$ où la vitesse de réaction se ralentit. Toutes les courbes représentant la fonction $r = f(t)$ des oxydes attaqués notablement à température ordinaire, présenteraient alors le même tracé : un maximum suivi d'un minimum.

Un problème se posait alors : pourquoi certains oxydes sont-ils attaqués beaucoup plus que d'autres à température ordinaire ?

Pour les oxydes divalents étudiés l'attaque à température ambiante est :

1 $^\circ$ très faible pour CaO, MgO, MnO, NiO, CoO ;

2 $^\circ$ notable pour CdO, HgO ;

3 $^\circ$ totale pour CuO, SnO, PbO, ZnO.

Le comportement différent de ces oxydes est *a priori* assez surprenant car SnO par exemple n'est pas plus basique que CaO ou MgO.

Nous avons cherché une explication possible en comparant à la température ordinaire les valeurs des affinités des réactions du type :



L'affinité peut s'écrire d'une manière générale :

$$A = RT (\text{Log } Kp - \sum \nu_i \text{Log } P_i)$$

avec :

$$\text{Log } Kp = \frac{Qp}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

où :

Qp représente la chaleur de réaction à pression constante,
 ΔS , la variation d'entropie spécifique liée à la réaction à la température T ,

P_i la pression partielle des composés gazeux.

Or :

$$\begin{aligned} Q_p &= Q_{\text{MCl}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{MO}} - 2Q_{\text{HCl}} \\ S &= S_{\text{MCl}_2} + S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{MO}} - 2S_{\text{HCl}} \end{aligned}$$

avec :

Q_{MCl_2} représentant les chaleurs de formation des constituants à la température T,

S_{MCl_2} représentant l'entropie d'une mole de constituant à la température T.

A la température ordinaire $T = 298^\circ$ et pour une pression d'une atmosphère les conditions standards sont réalisées :

$$A = A^0 \quad Q_p = Q^0_p \quad \Delta S = \Delta S^0$$

d'où :

$$\begin{aligned} A^0 &= Q^0_{\text{MCl}_2} + Q^0_{\text{H}_2\text{O}} - Q^0_{\text{MO}} - 2Q^0_{\text{HCl}} + 298 [S^0_{\text{MCl}_2} + S^0_{\text{H}_2\text{O}} - S^0_{\text{MO}} - 2S^0_{\text{HCl}}] \\ &\quad - R. 298 \log \text{PH}_2\text{O} + 2R. 298 \log \text{PHCl}. \end{aligned}$$

Groupons ensemble tous les termes qui restent les mêmes :

$$\begin{aligned} A^0 &= Q^0_{\text{H}_2\text{O}} - 2Q^0_{\text{HCl}} + 298 [S^0_{\text{H}_2\text{O}} - 2S^0_{\text{HCl}}] - 298 \log \text{PH}_2\text{O} + 2R. 298 \log \text{PHCl} \\ &\quad + Q^0_{\text{MCl}_2} - Q^0_{\text{MO}} + 298 [S^0_{\text{MCl}_2} - S^0_{\text{MO}}]. \end{aligned}$$

Appelons B l'ensemble de ces termes identiques, nous avons :

$$A^0 = B + Q^0_{\text{MCl}_2} - Q^0_{\text{MO}} + 298 [S^0_{\text{MCl}_2} - S^0_{\text{MO}}].$$

Les valeurs des diverses constantes étant tirées du livre *Techniques de l'Ingénieur* le calcul donne pour les différents oxydes divalents étudiés, les valeurs suivantes de A^0 exprimées en kilocalories :

CaO	$A^0 = B + 46,36$
MgO	$A^0 = B + 14,02$
MnO	$A^0 = B + 27,35$
NiO	$A^0 = B + 21,98$
CoO	$A^0 = B + 25,05$
CuO	$A^0 = B + 20,08$
SnO	$A^0 = B + 19,91$
PbO _x	$A^0 = B + 38,16$
ZnO	$A^0 = B + 20,82$
CdO	$A^0 = B + 36,67$
HgO	$A^0 = B + 38,48.$

Les comparaisons des valeurs trouvées pour A^0 ne conduit donc pas à une explication des différences de comportement des diverses catégories d'oxyde lors de l'attaque à température ordinaire par le gaz chlorhydrique.

CHAPITRE III

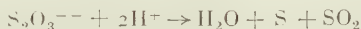
Stabilisation de chlorures instables.

Il nous a semblé intéressant d'examiner l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des oxydes qui donnent des chlorures instables tels que PbO_2 et Mn_2O_3 .

Les chlorures correspondants ont déjà été préparés mais par voie indirecte, c'est ainsi que Oechslel⁽²¹⁾ a obtenu du PbCl_4 par action du chlorure d'acétyle sur PbO_2 et que Chrétien et Varga⁽²²⁾ ont isolé MnCl_3 à l'état pur en dissolvant à -100° de l'acétate manganique dans l'acide chlorhydrique liquide et en distillant l'acide en excès.

Les expériences ont été effectuées à des températures inférieures ou égales à la température ambiante, l'appareil a donc été muni du bac réfrigérateur à la place du four. L'acide chlorhydrique en présence de PbO_2 ou de Mn_2O_3 est oxydé, du moins en partie et du chlore se dégage. Aussi à l'extrémité de l'appareil, le flacon à eau destiné à absorber le gaz chlorhydrique contient-il de l'iodure de potassium et un peu d'acide acétique, le chlore dégagé déplace l'iode de l'iodure et son dosage est alors possible par la méthode classique à l'hyposulfite ; l'expérience a montré qu'il était exact au 1/50 près par défaut, en prenant la précaution de graisser tous les rodages avec de la graisse silicone et d'isoler de l'air ambiant, par un flacon laveur à SO_4H_2 , le flacon contenant de l'iodure.

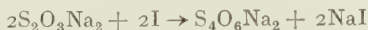
Par contre si l'on veut réaliser le dosage du chlore en cours d'expérience, par exemple en effectuant ce dosage toutes les 10 minutes la précision diminue ; en effet du fait de l'absorption de HCl le milieu est acide fort, après chaque dosage partiel le petit excès d'hyposulfite est transformé d'après :



et la réaction suivante intervient :



Une molécule-gramme d'hyposulfite correspond donc à 2 molécules-grammes d'iode, de plus un dépôt de soufre vient troubler la solution ; au contraire si le dosage s'effectue normalement d'après :



(21) OECHSEL, *Thèse Strasbourg*, 1938.

(22) CHRÉTIEN et VARGA, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 2385.

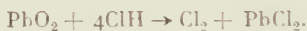
deux molécules-grammes d'hyposulfite correspondent à deux molécules-grammes d'iode.

Le dosage fait en cours d'expérience sera donc par défaut, effectivement sa précision est d'environ 10 p. 100.

A. Bioxyde de plomb — *Origine*. — Dioxyde de plomb « Merck » pour analyse.

Résultats. — Les expériences ont toujours une durée de 6 heures, il est nécessaire d'utiliser une nacelle en silice, celle de platine étant attaquée.

A température ordinaire l'attaque du PbO_2 est très rapide, dès le passage du gaz chlorhydrique du chlore se dégage, le contenu de la nacelle devient blanc ; le PbO_2 est entièrement transformé en PbCl_2 d'après la réaction :



Il en est de même à 0°.

A — 21°, après le passage du gaz chlorhydrique et après le balayage à l'azote à la même température, le contenu de la nacelle est vert-jaune, du chlore s'est d'ailleurs dégagé durant toute la durée de l'expérience, si on revient à la température ordinaire en maintenant le courant d'azote, du chlore continue de se dégager et le PbO_2 puce est entièrement transformé en PbCl_2 blanc.

Ce produit jaune-vert recueilli à — 21° et traité à froid par SO_4H_2 donne de petites gouttelettes huileuses jaunes de PbCl_4 (caractérisées par la coloration rouge avec le benzène).

A froid, une partie de l'oxyde réagit suivant :



l'autre partie donnant le tétrachlorure :



et ultérieurement il y a décomposition du PbCl_4 . La quantité de chlore qui se dégage lors du réchauffage est proportionnelle à la quantité de PbCl_4 se trouvant dans la nacelle après le passage du gaz chlorhydrique, la quantité totale de chlore dégagé durant l'attaque et le réchauffage, est proportionnelle au poids de bioxyde attaqué, puisque revenu à la température ordinaire tout le PbO_2 est transformé en PbCl_2 . Le rapport de ces deux quantités de chlore donnera donc le rapport de la quantité de PbO_2 se retrouvant sous forme de PbCl_4 avant le réchauffage à température ordinaire, il est d'environ : 0,3.

TABLEAU DONNANT LES DÉTAILS D'UNE EXPÉRIENCE A — 21°.

t°	P. 100 PbO ₂ attaqué	Prise	Cl ₂ dégagé durant la réaction	Cl ₂ dégagé après la réaction	P. 100 PbCl ₄ présent en fin de réaction
— 21	100	0,740	0,145	0,070	33

A — 37° ± 2° il n'y a plus que 55 p. 100 du PbO₂ attaqué.

Stabilisation du chlorure formé. — Oechsel (²¹) avait obtenu du PbCl₄ à partir d'une suspension de PbO₂ dans du chloroforme dans laquelle il faisait tomber goutte à goutte du chlorure d'acétyle, il avait réussi à engager le chlorure dans une combinaison stable en mettant en solution dans le chloroforme du chlorhydrate de pyridine, le PbCl₄ étant bloqué sous forme de chloroplombate de pyridine PbCl₆H₂(C₅H₅N)₂.

Pour tenter de stabiliser PbCl₄ directement en phase solide nous avons fait appel aux composés du type PbCl₄. 2ClM où M représente un métal alcalin.

Les conditions opératoires sont celles décrites au chapitre I, partie B ; le mélange intime PbO₂ — ClM est introduit dans l'appareil à la place de l'oxyde pur.

Pour connaître le pourcentage de PbO₂ qui reste en fin d'expérience sous forme de PbCl₄. 2ClM il faut considérer :

— 1° ΔP' : augmentation de poids mesurée.

— 2° ΔP : augmentation de poids qu'aurait subie la nacelle si la transformation en PbCl₄ avait été complète.

— 3° ΔP'' : augmentation de poids, calculée elle aussi en supposant que la transformation de PbO₂ en PbCl₂ est totale.

Le pourcentage *a* de PbO₂ restant sous forme de PbCl₄ est donné par :

$$a = \frac{\Delta P' - \Delta P''}{\Delta P - \Delta P''} \times 100.$$

Influence du composé alcalin. — Nous avons mélangé dans le rapport stœchiométrique PbO₂. 2ClM l'oxyde et les chlorures alcalins : ClNa, ClK, ClNH₄. Les résultats des expériences faites à température ordinaire figurent dans le tableau :

Chlorure	a	Prise de PbO_2	Prise de ClM	$\Delta P'$	H_2O
ClNa	0	0,785	0,385	0,127	0,119
ClK	4,4	0,767	0,481	0,135	0,116
ClNH_4	16,5	0,704	0,316	0,149	0,108

Le produit obtenu avec ClK est ocre pâle, avec ClNH_4 jaune ; les couleurs traduisant la formation des sels doubles attendus qui est nettement plus importante avec ClNH_4 ; dans la suite les mélanges seront en conséquence préparés avec ce chlorure.

Influence de la quantité de chlorure alcalin. — Ici aussi les expériences sont faites à la température ordinaire :

Mélange	a	Prise de PbO_2	$\Delta P'$	H_2O
PbO_2 , 2ClNH_4	16,5	0,704	0,149	0,108
PbO_2 , 4ClNH_4	41,7	0,730	0,2105	0,112
PbO_2 , 8ClNH_4	43,8	0,737	0,216	0,113

La formation du composé $\text{Cl}_4\text{Pb} \cdot 2\text{ClNH}_4$ a plus de chance de se produire si le chlorure d'ammonium est en excès, c'est bien ce que l'on observe.

Influence de la température. — Pour toutes ces expériences le mélange utilisé a la composition $\text{PbO}_2 - 2\text{ClNH}_4$.

t°	a	Prise de PbO_2	$\Delta P'$	H_2O	Cl_2 dégagé durant la réaction	Cl_2 dégagé après la réaction
21	7,9	0,702	0,1315	0,108	0,135	0,052
0	16,8	0,708	0,152	0,109	pas dosé	0,000
20	16,5	0,704	0,149	1,108	0,171	0,000
48	3,8	0,704	0,123	0,108	0,197	0,000

C'est à 0 et à 20° que la stabilisation du PbCl_4 est la meilleure. A — 21° il semble que le sel complexe ne se forme pas rapidement, pour cette seule température en effet il y a lors du réchauffage départ de chlore, donc à — 21° même, le PbCl_4 n'est pas encore stabilisé.

Deux effets s'observent :

- 1° La formation du PbCl_4 favorisée par une basse température ;
- 2° La formation du complexe $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{ClNH}_4$ favorisée au contraire par l'élévation de la température.

L'existence d'une zone de température où le pourcentage de PbCl_4 finalement stabilisé est maximum pourrait résulter de ces deux effets contraires.

Examen des diagrammes X. — Pour confirmer la stabilisation de PbCl_4 sous forme du composé $\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_2$, le chloroplombate d'ammonium a été préparé par la méthode de Seyewetz et Travitz⁽²³⁾ : une suspension de chlorure de plomb divalent dans l'acide chlorhydrique est traitée par du persulfate d'ammonium, en opérant à froid ($t < 30^\circ$), le chlorure de plomb est entièrement transformé en chloroplombate dont le spectre de rayons X est bien celui du mélange $\text{PbO}_2 \cdot \text{ClNH}_4$ soumis à l'action du gaz chlorhydrique à la température ordinaire.

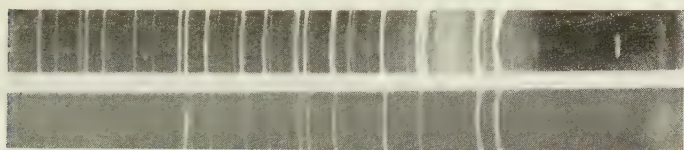


Fig. 6. — a. Diagramme du mélange $\text{PbO}_2 \cdot 4\text{ClNH}_4$ soumis à HCl à 20° .
b. Diagramme du chloroplombate de plomb.

Essai avec le chlorhydrate de pyridine. — Du chlorhydrate de pyridine préparé d'après la méthode d'Oechsle⁽²¹⁾ a été mélangé à PbO_2 . Du fait de la grande hygroscopicité de ClH , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ les résultats ne sont pas précis : de l'humidité s'absorbe lors du mélange, mais la couleur jaune citron du produit obtenu à 0° et à 20° indique bien qu'une partie du PbCl_4 est stabilisée.

B. Oxyde de manganèse trivalent. — *Préparation.* — L'hydroxyde trivalent $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnO}(\text{OH})$ est tout d'abord préparé d'après la méthode de Marti⁽²⁴⁾ : il est précipité d'une solution étendue de sulfate manganeux et d'eau oxygénée par une solution 0,2 M d'ammoniaque,

⁽²³⁾ SEYEWETZ et TRAVITZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1903 [3], 29, 455.

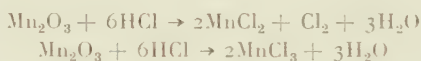
⁽²⁴⁾ *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, p. 1088.

lavé à l'eau chaude, séché à 100° sous vide en présence de P_2O_5 , cet hydroxyde déshydraté sous vide à 250° conduit à l'oxyde Mn_2O_3 .

Analyse. — Mn_2O_3 est dosé par l'intermédiaire de son oxygène actif. Il est dissous dans un excès connu de $C_2O_4H_2$ titré, l'excès de $C_2O_4H_2$ est dosé en retour par une solution de MnO_4K titrée.

Résultats. — Dans le cas du manganèse, une complication apparaît due au fait que tout le Mn_2O_3 n'est pas attaqué et qu'une grande partie de l'eau produite reste fixée sur le produit, de plus lorsque l'on opère à température suffisamment basse, tout le trichlorure formé n'est pas décomposé après retour à la température ordinaire.

Les réactions s'écrivent :



les données expérimentales sont les suivantes :

- 1° $\Delta P'$ augmentation de poids de la nacelle,
- 2° poids d'eau dégagée,
- 3° poids de chlore libéré (dosé comme dans le cas de PbO_2).

La somme de ces trois poids représente la quantité de gaz chlorhydrique qui a agi sur l'oxyde Mn_2O_3 , il est facile alors de calculer la quantité de Mn_2O_3 attaqué. Connaissant le pourcentage de Mn_2O_3 attaqué, on en déduit immédiatement la quantité de chlore qui aurait dû se dégager s'il y avait eu uniquement formation de $MnCl_2$; or le chlore réellement dégagé a été dosé, la différence entre la quantité de chlore calculée et la quantité de chlore dosée correspond au $MnCl_3$ restant en fin d'expérience, l'évaluation de ce $MnCl_3$ est alors facile.

Remarque. — La faible quantité de $MnCl_3$ obtenue est évaluée par différence entre deux dosages de chlore, l'erreur relative sur la teneur en $MnCl_3$ sera donc assez importante, il faut considérer ces résultats simplement comme des ordres de grandeur.

10°	P. 100 Mn_2O attaqué	P. 100 $MnCl_3$ restant	Prise	$\Delta P'$	H_2O	Cl_2 dégagé durant la réaction	Cl_2 dégagé après la réaction
20	98	0	0,339	0,297	0,015	0,147	0
— 21	91	19	0,341	0,313	0,010	0,103	0,006
— 40	69	18	0,349	0,238	0,016	0,047	0,034
— 60	32	13	0,356	0,123	0,008	0,002	0,028

Le produit obtenu après une expérience à basse température est de couleur brune, il devient plus clair avec le temps et libère peu à peu du chlore, le MnCl_3 se décompose donc.

Ce produit traité par l'alcool absolu a été caractérisé par une coloration rouge brique instable.

Avec l'éther la coloration est violette, instable elle aussi ; cette solution libère I_2 de IK et est décolorée par Zn .

Stabilisation du chlorure formé. — Un moyen de stabiliser le chlorure MnCl_3 est de l'engager dans une combinaison type $\text{Cl}_3\text{Mn} \cdot 2\text{ClM}$ où ClM représente un chlorure alcalin.

Nous avons donc réalisé les mélanges de composition stœchiométrique $\text{Mn}_2\text{O}_3, 4\text{ClNH}_4$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3, 4\text{ClK}$ et opéré à température ordinaire.

Avec ClNH_4 le produit obtenu est brunâtre mais se décolore avec le temps ; avec ClK il est rouge brun et cette couleur persiste. Les résultats confirment d'ailleurs qu'une partie du MnCl_3 est bien stabilisée.

ClM	P. 100 Mn_2O_3 attaqué	P. 100 MnCl_3 restant	Prise	$\Delta P'$	H_2O	Cl_2 dégagé durant la réaction	Cl_2 dégagé après la réaction
ClNH_4 . . .	93	4	0,300	0,259	0,011	0,119	0
ClK	88	13	0,302	0,241	0,025	0,102	0

Le mélange Mn_2O_3 -chlorhydrate de pyridine a été soumis à l'action du gaz chlorhydrique, un produit vert-noir a été obtenu mais l'hygroscopicité du $\text{ClHC}_5\text{H}_5\text{N}$ empêche de donner un résultat quantitatif.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur certains oxydes métalliques qui faisait l'objet de notre travail peut s'effectuer dans nos conditions opératoires (température et durée de l'expérience imposées) suivant 2 processus.

— 1° Si les oxydes sont peu attaqués à la température ordinaire le degré d'avancement de la réaction augmente régulièrement avec la température, c'est le cas de MgO , CaO , NiO , CoO , MnO , Cr_2O_3 pour lesquels la courbe $r = f(t)$ ne présente aucune particularité.

— 2° Si les oxydes sont attaqués notablement à la température ordinaire, les variations du degré d'avancement de la réaction changent de sens en fonction de la température et la courbe $r = f(t)$ présente un maximum suivi d'un minimum ; il en est ainsi pour CaO et HgO et à

condition d'opérer à température suffisamment basse il en est de même généralement pour CuO , Cu_2O , PbO , Ag_2O , ZnO , SnO .

Pour un oxyde donné et bien défini au point de vue variété allotropique et grosseur de grain, deux facteurs interviennent principalement lors de l'attaque par le gaz chlorhydrique.

— 1° La température : la vitesse de réaction croissant d'une manière générale avec la température.

— 2° La vapeur d'eau produite au cours de la réaction et qui en favorise le déroulement si elle n'est pas éliminée trop rapidement du fait de la température. Lorsque l'oxyde est attaqué notablement au voisinage de la température ordinaire il existe alors une température dépendant d'ailleurs de la quantité d'oxyde mise en jeu où la durée de contact vapeur-eau-oxyde, devenant trop brève, la vitesse de réaction se ralentit considérablement et ne recommence à croître que sous l'influence de la seule température.

Ainsi se trouve expliqué pour nos conditions opératoires le ralentissement de la réaction dans une zone intermédiaire de température ; ralentissement que l'on aurait pu attribuer à la formation d'un composé intermédiaire, oxychlorure par exemple, mais l'examen aux rayons X montre que dans tous les cas la phase solide est constituée par un mélange oxyde-chlorure.

Par ailleurs conformément aux prévisions thermochimiques la forme physique du produit intervient lors de la réaction : l'attaque par le gaz chlorhydrique se trouve favorisée par la finesse du grain (NiO , HgO) ; l'avancement de la réaction s'élève lorsque le gaz HCl agit sur la variété allotropique instable à la température d'expérience (PbO).

Enfin l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les oxydes PbO_2 , Mn_2O_3 constitue un mode de formation des chlorures PbCl_4 , MnCl_3 instables à la température ordinaire ; ils ont été stabilisés sous la forme de sels doubles antérieurement décrits.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La diffusion de deux métaux l'un dans l'autre.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, 24 novembre 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

